# SILIKATISCHE MASSE ZUR HERSTELLUNG VON ZAHNERSATZ

Publication number: DD258321

Publication date:

1988-07-20

Inventor:

LORENZ RENATE (DD); KORF RAINER (DD); GEHRE

GERHARD (DD); MARKULA KLAUS (DD)

Applicant:

MEDIZIN LABORTECHNIK VEB K (DD)

Classification:

- international:

A61C13/08; A61K6/06; A61C13/08; A61K6/02; (IPC1-

7): A61K6/06

- European:

Application number: DD19860288131 19860321 Priority number(s): DD19860288131 19860321

Report a data error here

Also published as:

团 HU200904 (B)

Abstract not available for DD258321

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

#### **DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK**



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

# **PATENTSCHRIFT**

(19) DD (11) 258 321 A3

4(51) A 61 K 6/06

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP A 61 K / 288 131 1	(22)	21.03.86	(45)	20.07.88		
(71) (72)	VEB Kombinat Medizin- und Labortechnik Leipzig, Franz-Flemming-Straße 43/45, Leipzig, 7035, DD Lorenz, Renate; Korf, Rainer, DiplIngÖk.; Gehre, Gerhard, Dr. med. Dr. med. dent.; Markula, Klaus, Dr. med. dent., DD						
(54)	Silikatische Masse zur Herstellung von Zahnersatz						

(57) Die Erfindung betrifft eine silikatische Masse, die auf ein Dentalprothesenteil aus einer Nichtedelmetallegierung aufbrennbar ist nach ihrer Silanisierung zur Herstellung von festsitzendem und herausnehmbaren Zahnersatz mit einer keramischen oder Kunststoffverblendung versehen werden kann. Ziel und Aufgabe sind, eine silikatische Masse mit hohen Opakereigenschaften zu entwickeln, die einen verbesserten Verbund Nichtedelmetallegierung-Kunststoff gewährleistet und unter atmosphärischen Bedingungen in einem Labormuffelofen aufbrennbar ist. Es wird die oxidische Zusammensetzung der Masse angegeben, die aus einer pulverisierten Glasmatrix mit einem Korngrößenbereich von 2–40 μm, aus einer Opakerkomponente aus 10–14 Gew.-% TiO<sub>2</sub> und aus mit Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oberflächenkonditionierten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Korngrößenbereich von < 10μm und einem Anteil von 10–13 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,02 - 0,03 Gew.-% Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht.

ISSN 0433-6461

6 Seiten

### Patentanspruch:

1. Silikatische Masse, bestehend aus einer leichtfließenden Glasmatrix und kristallinen Bestandteilen, die auf ein Dentalprothesenteil aus einer Nichtedelmetallegierung aufbrennbar und silanisierbar ist, zur Herstellung von festsitzendem, bedingt abnehmbaren und herausnehmbaren Zahnersatz mit einer Kunststoff- oder Keramik-Verblendung, gekennzeichnet dadurch, daß sie folgende Zusammensetzung aufweist:

```
SiO<sub>2</sub>
              37,0-39,0 Gew.-%
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
              18,0-21,1 Gew.-%
TiO<sub>2</sub>
              16,0-16,5 Gew.-%
CaO
                0,5-0,6 Gew.-%
K_2O
                7,1-8,0 Gew.-%
Na<sub>2</sub>O
               10,5-11,5 Gew.-%
ZrO<sub>2</sub>
                5,6-6,5 Gew.-%
B_2O_3
                1,4-1,7 Gew.-%
              0,02-0,03 Gew.-%
Mn_2O_3
```

und gebildet wird aus der pulverisierten Glasmatrix, die aus

```
47,8-48,5 Gew.-%
SiO<sub>2</sub>
AI_2O_3
               10,3-10,9 Gew.-%
TiO<sub>2</sub>
                7,5-8,2 Gew.-%
CaO
                0,5-0,7 Gew.-%
K<sub>2</sub>O
                9,0-10,3 Gew.-%
Na<sub>2</sub>O<sup>-</sup>
               13,0-14,5 Gew.-%
ZrO<sub>2</sub>
                7,1-7,8 Gew.-%
B_2O_3
                1,8-2,1 Gew.-%
```

besteht und einen Korngrößenbereich von 2–40  $\mu$ m aufweist, aus einer Opakerkomponente aus 10–14 Gew.-% TiO<sub>2</sub> und aus mit Mangan-III-Oxid oberflächenkonditioniertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Korngrößenbereich von < 10  $\mu$ m und einem Anteil von 10–13 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,02–0,03 Gew.-% Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2. Silikatische Masse nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Glasmatrix àus

SiO₂	48,0–48,2 Gew%
$Al_2O_3$	10,5-10,7 Gew%
TiO <sub>2</sub>	7,6-7,9 Gew%
CaO	0,6-0,7 Gew%
K₂O .	9,2-9,5 Gew%
Na₂O	13,0-14,0 Gew%
$ZrO_2$	7,2 <del>-</del> 7,5 Gew%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8-2.0 Gew%

besteht.

3. Silikatische Masse nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie

```
10–11. Gew. -% TiO<sub>2</sub>
10–10,5 Gew. -% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und
0,02–0,03 Gew. -% Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
```

enthält.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine silikatische Masse, die auf eine in der stomatologischen Prothetik als Metallgerüst angewandte Nichtedelmetallegierung aufbrennbar ist und nach ihrer Silanisierung einen Verbund mit Dentalkunststoffen zur Herstellung von festsitzendem, bedingt abnehmbaren und herausnehmbaren Zahnersatz ermöglicht.

#### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die klinische Bewährung von prothetischen Therapiemitteln mit Mehrstoffaufbau wird wesentlich von der Verbundfestigkeit der Werkstoffe bestimmt. Dabei ist die Auswahl des Verblendwerkstoffes (Keramik- oder Kunststoffverblendung) auf die Langzeitbeständigkeit von ebensolcher Bedeutung wie der Verbund zum metallischen Kronen- und Brückengerüst. Es ist unumstritten, daß keramische Verblendmaterialien im Mundmilieu resistenter als Plaste sind und sich industriell vorgefertigte Plastfazetten günstiger als individuell im zahntechnischen Laboratorium polymerisierte Kunststoffe verhalten. Die individuell angefertigte Metallkeramik schafft alle Voraussetzungen für die dauerhafte Verbundfestigkeit bei Realisierung hoher ästhetischer Ansprüche. Den werstoffkundlichen Vorzügen der Metallkeramik stehen die materiell-technischen Anforderungen sowie die personellen Voraussetzungen einer breiten Anwendung in den zahntechnischen Labors entgegen. Die Anwendung von industriell vorgefertigten Keramik- oder Plastfazetten rückt das Problem des dauerhaften Verbundes des Metallgerüstes mit der Fazette in den Vordergrund. Raumbeanspruchende mechanische Retentionen (Perlen, Drahtretentionen) haben sich im Mundmilieu wegen ihrer Spaltbildung mit den bekannten negativen Auswirkungen (bakterielle Besiedlung, Verfärbung, verminderte Haftfestigkeit) nicht bewährt.

Nach dem DD-Patent 160955 ist ein Verfahren bekannt, daß eine stabile Verbindung zwischen einer mit einem silangekoppelten Plasthaftteil versehenen keramischen Verblendschale und einem silanisierten metallischen Grundgerüst für festsitzenden Zahnersatz durch Auftragen eines dünnflüssigen Dentalkunststoffes schafft. Durch dieses Verfahren wird der spaltlose Verbund des Systems gewährleistet, jedoch haftet ihm der Mangel an, daß die dünne Schicht des Prothesenkunststoffes ungenügende Opakereigenschaften aufweist. Das durchscheinende Metallgerüst beeinflußt die ästhetische Wirkung der prothetischen Konstruktion negativ.

Ein Bindemittel zum Verbinden von Dentalporzellan mit einem Metallkern aus einer Nichtedelmetallegierung zum Anfertigen von Zahnersatz wird in der DE-OS 2626092 beschrieben. Die haftungsbildende Komponente wird aus Aluminiumpulver im Gemisch mit Glaspulver gebildet, das in einem Temperaturbereich von ca. 950 bis 1010°C schmilzt. Die Trägerkomponente ist ein Silikonöl und enthält eine flüssige siliciumorganische Verbindung, die in einem Temperaturbereich von 650–1050°C eine reduzierende Atmosphäre erzeugt. Das Glaspulver besteht aus 47–74 Gew.-% Siliciumdioxid, 1–16 Gew.-% Aluminiumoxid, 3–17 Gew.-% Natriumoxid, 0,6–6 Gew.-% Kalziumoxid und 0,4–4% Magnesiumoxid und kann mindestens eines der folgenden Oxide enthalten: 0–12 Gew.-% Kaliumoxid, 0–25 Gew.-% Zinndioxid, 0–5 Gew.-% Lithiumoxid, 0–2 Gew.-% Boroxid und 0–2 Gew.-% Bariumoxid. Das Verhältnis Aluminiumpulver zu Glaspulver beträgt etwa 2,3:1 bis 1:1,5. Auf die aufgebrannte Bindemittelschicht werden unter Verwendung herkömmlicher dentaler Massen die weiteren Schichten aufgebrannt. Diesem Verfahren haftet der Nachteil an, daß zur zahntechnischen Ausführung ein Labor-Vakuumbrennofen notwendig und der individuelle Arbeitszeitaufwand sehr hoch ist.

Nach dem DD-Patent 232 429 wird eine Vorrichtung beschrieben, mit deren Hilfe ein metallisches Dentalprothesenteil mit einer Siliziumoxid-haltigen Haftvermittlerschicht versehen werden kann, auf die eine silanhaltige Schicht und darauf ein Dentalkunststoff aufgebracht wird. Die siliziumoxidhaltige Haftvermittlerschicht weist einen Kohlenstoffgehalt von 5 bis 40 Gew.-% auf. Sie wird vermittels eines Flammhydrolysebrenners, der die Siliziumoxidquelle bildet und einen Anschlußstutzen zur dosierten Zufuhr einer in gasförmigen Aggregatzustand befindlichen oxidierbaren Siliziumverbindung aufweist, auf das zu beschichtende Dentalprothesenteil aufgebracht. Die als Silicoater-Verfahren publizierte Arbeitstechnik hat den Nachteil, daß sie an das Vorhandensein des eigens für die Silicoater-Technik entwiickelten Gerätes gebunden ist und einen hohen apparativen Aufwand erfordert.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, eine aufbrennbare silikatische Masse zu entwickeln, die einen verbesserten Verbund zwischen einem Dentalprothesenteil aus einer Nichtedelmetallegierung und einer Kunststoff- oder Keramik-Verblendung ohne besonders aufwendige Vorbehandlungen, Retentionen und hohen apparativen und Arbeitszeitaufwand gewährleistet.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine silikatische Masse mit hohen Opakereigenschaften, bestehend aus einer leichtfließenden Glasmatrix und kristallinen Bestandteilen, anzugeben, die unter atmosphärischen Bedingungen in einem herkömmlichen Labormuffelofen auf ein Dentalprothesenteil aus einer Nichtedelmetallegierung aufbrennbar ist und nach bekannten Silanisierungsverfahren einen spaltlosen Verbund zu einem Dentalkunststoff gewährleistet. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die silikatische Masse folgende oxidische Zusammensetzung aufweist:

```
SiO<sub>2</sub>
                 37,0-39,0 Gew.-%
Al_2O_3
                 18,0-21,1 Gew.-%
TiO<sub>2</sub>
                 16,0-16,5 Gew.-%
CaO
                  0,5-0,6 Gew.-%
K<sub>2</sub>O
                  7,1-8,0 Gew.-%
                 10,5-11,5 Gew.-%
Na<sub>2</sub>O
                  5,6-6,5 Gew.-%
ZrO<sub>2</sub>
                  1.4-1.7 Gew.-%
B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
                  0,02-0,03 Gew.-%
Mn_2O_3
```

und gebildet wird aus einer pulverisierten Glasmatrix, die aus

SiO <sub>2</sub>	47,8-48,5 Gew%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,3-10,9 Gew%
TiO <sub>2</sub>	7,5-8,2 Gew%
CaO	0,5–0,7 Gew%
K₂O	9,0–10,3 Gew%
Na <sub>2</sub> O	13,0–14,5 Gew%
ZrO <sub>2</sub>	7,1 <del></del> 7,8 Gew%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8-2,1 Gew%

besteht und einen Korngrößenbereich von 2–40 µm aufweist, aus einer Opakerkomponente aus 10−14 Gew.-% TiO₂ und aus mit Mangan-III-Oxid oberflächenkonditioniertem Al $_2$ O $_3$  mit einem Korngrößenbereich von < 10  $\mu$ m und einem Anteil von 10-13 Gew.-% Al₂O₃ und 0,02–0,03 Mn₂O₃. Eine bevorzugte Ausführungsform ist Gegenstand der Unteransprüche. Diese silikatische Masse mit ihrer erfindungsgemäßen oxidischen Zusammensetzung erlaubt einen Aufbrennvorgang unter atmosphärischen Bedingungen in einem Temperaturbereich T = 800–850°C und elner Zeitdauer t = 5 min. Der lineare Ausdehnungskoeffizient der silikatischen Zwischenschicht beträgt  $a_{20-600^{\circ}C} = 11,67 \cdot 10^{-6} \, \text{K}^{-1}$  und ist an den Ausdehnungskoeffizienten des Metallsubstrates angepaßt. Durch die Glasmatrix ist eine innige und vollständige Benetzung der gesamten zu beschichtenden Oberfläche des Dentalprothesenteiles als Voraussetzung für die chemische Reaktion in der Grenzschicht Nichtedelmetall-Substrat/silikatische Zwischenschicht gegeben. Nach Silanisierung der aufgebrannten Zwischenschicht, die eine Biegefestigkeit  $\delta_{bB} = 52,67 \, \text{Nmm}^{-2}$  aufweist, ist ein dauerhaft fester Verbund des beschichteten Dentalprothesenteils mit Dentalkunststoff gewährleistet. Optimale Verbundwerte werden erreicht durch eine Oberflächenrauhigkeit, entstanden durch das zugesetzte mit Mn₂O₃ oberflächenkonditionierte kristalline Aluminiumoxid, die zu einer Vergrößerung der Haftfläche und zur Optimierung der Silanisierungsbedingungen führt. Die Rauhtiefe beträgt  $R_{\rm s}=0.049\,{
m mm}$ , die mittlere Rauhigkeit  $R_{
m b}=4,590\,{
m \mu m}$ . Die Eigenfarbe des dentalen Gußstückes wird insbesondere durch die kristalline und die Opakerkomponente abgedeckt und dadurch ein ästhetisch einwandfreies Aussehen des bebrannten. Dentalprothesenteils erzielt. Die kristalline Masse enthält keine toxischen Bestandteile und zeigt im aufgebrannten Zustand Biokompatibilität.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend anhand eines Ausführungsbeispieles näher erläutert werden. In der zugehörigen Zeichnung ist festsitzender Zahnersatz (Krone oder Brücke) dargestellt, bestehend aus einem metallischen Grundkörper 1 aus einer Nichtedelmetallegierung aus Nickelchrom oder Kobalt-Chrom-Molybdän, an dem eine zahnfarbene Verblendung 2 aus Kunststoff (A) oder Keramik (B) dauerhaft und fugenlos befestigt ist.

Auf den metallischen Grundkörper 1 wird nach dessen Oberflächenkonditionierung mittels Sandstrahlen und nachfolgender Reinigung in kochender 10% iger Schwefelsäure eine silikatische Zwischenschicht 3 mit einer Stärke von ca. 1/10 mm aufgebracht, die in einem Labormuffelofen unter atmosphärischen Bedingungen bei einer Temperatur T = 850°C und einer Zeitdauer t = 5 min aufgebrannt wird. Die für diese Zwischenschicht 3 zu verwendende silikatische Masse besteht aus einer pulverisierten Glasmatrix aus

SiO <sub>2</sub>	48,0-48,2 Gew%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,510,7 Gew%
TiO <sub>2</sub>	7,6-7,9 Gew%
CaO	0,6-0,7 Gew%
K <sub>2</sub> O ·	9,2–9,5 Gew%
Na₂O	13,014,0 Gew%
ZrO <sub>2</sub>	7,2 <del>-</del> 7,5 Gew%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8–2,0 Gew%,

die einen Korngrößenbereich von 2–40 µm aufweist, weiterhin aus einer Opakerkomponente aus 10–11 Gew.-% TiO<sub>2</sub> und aus einer kristallinen Komponente aus mit Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oberflächenkonditioniertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deren Anteil 10–13 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,02–0,03 Gew.-% Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Korngrößenbereich von < 10 µm beträgt. Auf die silikatische Zwischenschicht 3 wird eine Silanschicht 4 aufgebracht. Dazu wird ein Methacrylsilan im Verhältnis 1:99 mit einer 0,2%igen Essigsäure aktiviert. In diese Silanlösung wird der mit der silikatischen Zwischenschicht 3 versehene metallische Grundkörper 1 zweimal für 5 min eingelegt. Die Trocknung erfolgt jeweils für 10 min bei einer Temperatur T = 110°C in einem Wärmeschrank. Anschließend wird die Verblendung 2 aus einem auto-, licht- oder heißpolymerisierenden Kunststoff (A) direkt aufgetragen und ein fester Verbund erzielt.

Bei Verwendung einer Verblendung 2 aus Keramik (B) wird diese ebenfalls wie oben beschrieben silanisiert, so daß der metallische Grundkörper 1 und die Verblendung 2 (B) eine Silanschicht 3 aufweisen. Auf den silanisierten Grundkörper 1 wird eine dünne Schicht aus einem Auto- oder Heißpolymerisat 5 aufgetragen, auf die die silanisierte Verblendung 2 aus Keramik (B) aufgedrückt wird. Dadurch entsteht eine feste, molekulare und spaltlose Verbindung zwischen dem metallischen Grundkörper 1 und der Verblendung 2 aus Keramik (B), die im Mundmilieu beständig ist.

Für den Verbund Nichtedelmetall-Grundkörper 1-aufgebrannte und silanisierte Zwischenschicht 3-Verblendung 2 wurde eine Druck-Scher-Festigkeit von 3440 Ncm<sup>-2</sup> ermittelt, die auch nach Wasserlagerung, die Mundhöhlenbedingungen simulierend,

nur einen geringen Abfall zeigt.

Analog der vorbeschriebenen Herstellung von festsitzendem Zahnersatz können auch herausnehmbare gegossene Metallprothesen hergestellt werden. Im Verbindungsbereich zwischen metallischem Grundgerüst und Prothesenbasiskunststoff wird die silikatische Zwischenschicht aufgetragen.

